ÜBER
CYANURSÄUREDERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION
VERFASST UND DER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
VORGELEGT
AM 23. MAI 1902
VON

HUGO BAUER
AUS
STUTTGART.

WÜRZBURG.
C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.
1902.

Seinen

LIEBEN ELTERN

in

Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *Hantzsch* vom November 1900 bis März 1902 im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

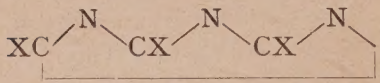
Allgemeiner Teil.

Im Anschluss an die seitherigen Untersuchungen über Pseudosäuren ist auch die Cyanursäure auf ihre Zugehörigkeit zu dieser Körperklasse neuerdings schon mehrfach untersucht worden, da für sie ja die bekannten beiden Formeln $(CN)_3(OH)_3$ und $(CO)_3(NH)_3$ in Betracht kommen. Obwohl nun bisher noch nicht entschieden werden konnte, welcher von beiden tautomeren Formeln die Cyanursäure entspricht, so wurden doch bei den hierauf bezüglichen Versuchen einige ganz unerwartete Beobachtungen gemacht.

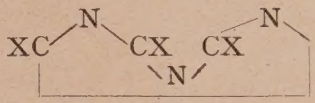
Nach *F. Hofmann* [1]) bildet die Cyanursäure zwei Reihen von Salzen, welche sich von einer stärkeren und einer schwächeren Säure ableiten und deren Entstehung namentlich von der Temperatur und Verdünnung abhängig ist. Diese Existenz zweier Reihen von Cyanuraten könnte sich durch Annahme einer acentrischen Lage der Stickstoffatome im Cyanurringe erklären lassen, wobei dieselben aus der Ringebene der Kohlenstoffatome heraustreten würden, und da-

[1]) Dissertation Würzburg 1901.

mit zur Bildung zweier verschiedener Derivate Verlassung geben könnten, gemäss den beiden Formeln:



und



Zur Prüfung dieser Möglichkeit sollte daher untersucht werden, ob eine ähnliche Verschiedenheit nicht nur bei den Cyanuraten, sondern auch bei anderen Tricyanderivaten auftritt; in erster Linie bei den Estern. Bisher waren von den Estern der Cyanursäure nur bekannt der normale Cyanursäureester $(CN)_3(OCH_3)_3$ welcher von *Ponomarew*[1]) hergestellt wurde und der Isocyanursäureester $(CO)_3(NCH_3)_3$, welcher sowohl von *A. W. Hofmann*[2]) als auch von *Ponomarew*[3]) erhalten wurde.

A. W. Hofmann vermuthet in einem Reaktionsprodukt auch einen gemischten Ester, doch gelang ihm die Isolirung desselben nicht.

Meine Versuche über die Cyanursäureester haben mich zur Darstellung der noch fehlenden zwei gemischten Ester geführt. Hiermit existiren also alle nach der gewöhnlichen Auffassung der Säure möglichen vier Ester; neue Isomere konnten jedoch nicht aufgefunden werden, sodass zur Annahme zweier verschieden configurirter Tricyanringe kein Anlass vorliegt.

---

[1]) Berl. Berichte 19. 2093.
[2]) Berl. Berichte 18. 3271.
[3]) Berl. Berichte 19. 2096.

I. Cyanursäureester aus Verbindungen, welche bereits den Tricyanring enthalten.

a) Bei der Einwirkung von Dinatriummethylat auf Cyanurbromid wurde entsprechend den Angaben von *Ponomarew* stets nur der normale Cyanursäuremethylester erhalten:

$$C_3N_3Br_3 + 3CH_3ONa = (CN)_3(OCH_3)_3 + 3NaBr.$$

Neu ist jedoch die von mir aufgefundene Thatsache, dass sich der normale Ester beim Eindampfen mit conc. Salzsäure leicht und quantitativ zu Cyanursäure verseifen lässt.

b) Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Trisilbercyanurat wurde im Einklange mit den Angaben von *A. W. Hofmann* bei gewöhnlicher und höherer Temperatur stets das Trimethylisocyanurat erhalten, ebenso durch „Alkylirung auf nassem Wege", nach *E. Fischer*[1]):

$$C_3N_3O_3Ag_3 + 3CH_3J = (CO)_3(NCH_3)_3 + 3AgJ$$

während nach *Ponomarew* hierbei ausserdem auch etwas normaler Ester entstehen soll.

Dieses Trimethylisocyanurat lässt sich durch conc. Salzsäure bei 100° nicht verseifen, sondern wird bekanntlich erst bei viel höherer Temperatur in Methylamin und Kohlensäure gespalten.

Wird dagegen die Veresterung des Silbersalzes bei niedriger Temperatur, ca. —10°, vorgenommen, so resultirt ein gemischter Ester, und zwar drittelnormal Trimethylcyanurat

$$(CN.OCH_3)(CO_2(NCH_3)_2.$$

---

[1]) Berl. Berichte 30. 2616.

Die Constitution desselben ergiebt sich daraus, dass es durch Salzsäure quantitativ eine Methylgruppe abspaltet und in die bekannte Dimethylcyanursäure übergeht.

Die Ausbeuten an Estern bei diesen Reaktionen sind gering, was wohl durch den nicht zu entfernenden Wassergehalt des Silbercyanurats verursacht werden dürfte; dieses Wasser wirkt verseifend und bedingt, dass neben den Estern stets viel Cyanursäure erhalten wurde. Die Einwirkung von Benzyljodid auf Trisilbercyanurat ergab, wohl wegen der sehr heftigen, kaum zu mässigenden Reaktion stets den Isoester. Dieses Benzylisocyanurat $(CO)_3(NC_7H_7)_3$ ist durch ein allerdings ziemlich unbeständiges Chlorhydrat charakterisirt.

II. Cyanursäureester aus Cyansäurederivaten.

a) Die Einwirkung von Bromcyan auf Natriummethylat führt, wie schon bekannt, zum normalen Trimethylcyanurat, da der primär zu erwartende normale Cyansäureester sich anscheinend spontan polymerisirt. Bei einem meiner vielen Versuche wurde jedoch einmal auch der oben bereits erwähnte gemischte Ester erhalten.

Auch hierbei war die Ausbeute nicht gut, da sich stets ölige Nebenprodukte von unbekannter Natur in grosser Menge bildeten.

b) Silbercyanat und Jodmethyl gaben bei gewöhnlicher Temperatur Methylcarbimid. Bei sehr niedriger Temperatur ausserdem aber, freilich nur in geringer Menge und wechselnder Ausbeute, den zweiten gemischten Ester, das zweidrittel-nor-

malTrimethylcyanurat $(CN.OCH_3)_2(CO.NCH_3)$ das seiner Constitution entsprechend durch Salzsäure bei 100° zwei Methylgruppen abspaltet und die ebenfalls bereits bekannte Monomethylcyanursäure ergiebt.

Die Veresterung von Cyansäure- und Cyanursäurederivaten zeigte also, obwohl sie auf verschiedenste Weise und bei verschiedener Temperatur angestellt wurde, keine Abnormitäten, und infolge dessen auch keine Andeutung der oben diskutirten Isomerie.

Eine derartige Isomerie zeigte sich auch nicht bei der Untersuchung eines anderen Tricyanderivates, nämlich des sog. Paracyankohlensäureesters. Dieser Körper von bisher unbekanntem Molekulargewicht, der von *Weddige*[1]) durch Polymerisation des Cyankohlensäureesters hergestellt worden war, erwies sich als trimolekular, also als Tricyantricarbonsäureester, $(CN)_3(COOC_2H_5)_3$. Die aus diesem Ester hergestellte Säure, wie auch deren Salze, sind in wässriger Lösung sehr unbeständig und zerfallen schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure, so dass es nicht gelang, nur die Carboxylgruppen abzuspalten, und den Tricyanwasserstoff zu erhalten.

Auch der von *F. Hofmann* dargestellte Tricyanharnstoff wurde einer genaueren Untersuchung unterzogen. Derselbe wurde bisher nur beim Erhitzen von Harnstoff neben Cyanursäure gewonnen, und von *Liebig* und *Wöhler* irrtümlich für Cyamelid ge-

[1]) Journal f. prakt. Chemie, X, 193.

halten. Derselbe entsteht auch durch Erhitzen von Cyanurbromid oder Cyanbromid mit Harnstoff auf 150° und von Cyanursäure mit Harnstoff auf 180°, ist also nach all' diesen Bildungsweisen unzweifelhaft das Ureïd der Cyanursäure $(CN)_3(NHCONH_2)_3$.

Ferner wurde noch eine neue sehr bemerkenswerthe Isomerie, deren Andeutung schon von *W. Caldwell* beobachtet worden war, genauer untersucht. Die Cyanursäure bildet nämlich zwei strukturisomere Quecksilbersalze. Das eine Quecksilbersalz leitet sich von der normalen Form der Cyanursäure ab, ist also ein Sauerstoffsalz, das andere Quecksilbersalz leitet sich von der Isoform der Cyanursäure ab, ist also ein Stickstoffsalz. Die Constitution entspricht also den folgenden Formeln

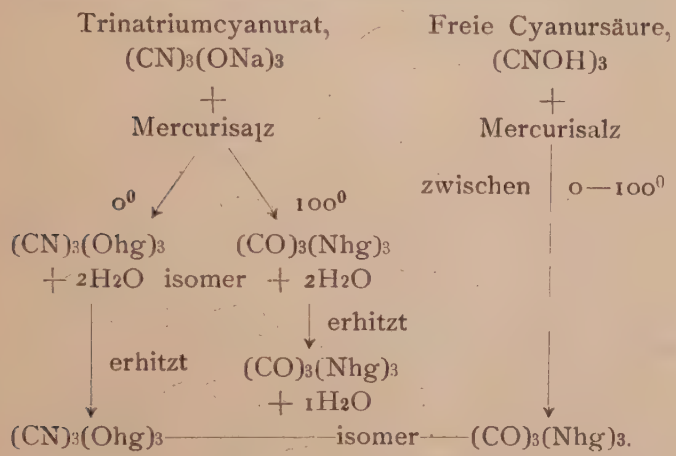
$(CN)_3(Ohg)_3$ und $(CO)_3(Nhg)_3$.

Das normale Quecksilbercyanurat wird erhalten durch Fällen einer wässrigen Lösung von Trinatriumcyanurat mit überschüssigem Quecksilberchlorid oder Quecksilberacetat unter 0°. Das Quecksilberisocyanurat bildet sich dagegen, wenn man diese Fällung bei 100° vornimmt. Bei Temperaturen zwischen 0° und 100° werden Gemische beider Salze gefällt.

Das normale Salz lässt sich durch Erhitzen ohne Zersetzung vollständig entwässern, das Isosalz dagegen verliert beim Erhitzen auf 130° nur ein Molekül Wasser und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Aus der Lösung der freien Cyanursäure fällt durch überschüssiges Quecksilberacetat sowohl unter 0°, als auch bei 100° stets ein Isosalz aus, welches sich aber von dem aus dem Natriumcyanurat gefällten dadurch unterscheidet, dass es wasserfrei ist.

Die Entstehung der zwei isomeren Quecksilbercyanurate wird durch das folgende Schema illustrirt:



Danach existiren die zwei Isomeren nicht nur in wasserfreiem, sondern auch in krystallwasserhaltigem Zustande, wobei wieder bemerkenswerth ist, dass das wasserhaltige Stickstoffsalz, $(CO)_3(Nhg)_3 + 2H_2O$, sich nicht unzersetzt entwässern lässt, trotzdem dasselbe Stickstoffsalz unter anderen Bedingungen auch aus wässriger Lösung direkt wasserfrei zu erhalten ist. Die Bildung der isomeren Salze erinnert an die der isomeren Aether: Trisilbercyanurat giebt bei tiefer Temperatur den Sauerstoffäther, bei höherer Temperatur den Stickstoffäther. Analog giebt das Trinatriumcyanurat bei tiefer Temperatur das Sauerstoffsalz, bei höherer Temperatur das Stickstoffsalz. Beide Salze sind einander physikalisch sehr ähnlich, auch hinsichtlich ihrer Indifferenz gegen alle Lösungsmittel, die eine Molekulargewichtsbestimmung leider ausschloss. Chemisch unter-

scheiden sie sich vor allem durch ihr Verhalten gegen Alkalien, aus dem sich auch die Constitution unzweideutig ergiebt: Das eine Salz wird durch Natron glatt in Quecksilberoxyd und Cyanurat gespalten, das andere garnicht angegriffen. Da nun bekanntlich alle Mercuriverbindungen, die durch Alkalien glatt in Quecksilberoxyd und freie Säure zersetzt werden, Sauerstoffsalze sind, während Stickstoffsalze, z. B. Quecksilberacetamid, hierbei intact bleiben,[1]) so ist Ersteres das normale Cyanurat, $(CN)_3(Ohg)_3$, Letzteres das Iso-Cyanurat, $(CO)_3(Nhg)_3$. Die Constitution durch Alkylirung zu bestimmen, wonach das normale Salz den normalen, das Iso-Salz den Iso-Ester liefern sollte, war deshalb nicht möglich, weil beide Quecksilbersalze mit Alkyljodiden kaum reagiren.

Nach Auffindung der isomeren Quecksilbercyanurate wurde auch das Cyamelid auf seine Fähigkeit eine Quecksilberverbindung zu liefern, untersucht.

In der That lässt sich ein Quecksilbercyamelid wenigstens in unreinem Zustande nachweisen. Dasselbe ist mit keinem der beiden Quecksilbercyanurate identisch, sondern gehört dem unverändertem Cyamelid an. Hieraus geht hervor, dass zwischen Cyanursäure und Cyamelid nicht Isomerie besteht, wie von *F. Hofmann* in dem Sinne vermuthet wurde, dass Cyanursäure Trioxytricyan $(CN)_3(OH)_3$, Cyamelid Tricarbimid $(CO)_3(NH)_3$ sein könnte. Vielmehr bleibt das Cyamelid ein höheres Polymere, entsprechend der üblichen Ansicht.

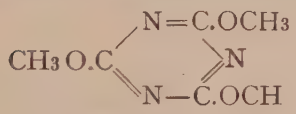
---

[1]) H. Ley. Berl. Berichte 32. 1359; 35, 1309.

Experimenteller Teil.

I. Ester der Cyanursäure.

Normales Trimethylcyanurat



Normales Trimethylcyanurat wird nach der Vorschrift von *Ponomarew* [1]) aus Cyanurbromid und Natriummethylat hergestellt. Da aber bei der Polymerisation des Cyanbromids die Ausbeute an Cyanurbromid durch Auftreten von Nebenprodukten nur gering ist, so wurde der Ester vorzugsweise direkt aus Bromcyan und Natriummethylat hergestellt.

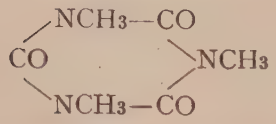
Das hiezu erforderliche Bromcyan wurde nach *Scholl* [2]) aus Cyankalium und Brom unter vorsichtiger Beobachtung der Temperatur und Anwendung eines Witt'schen Rührers in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. 10 g Bromcyan wurden in einem Kolben in wasserfreiem, d. h. über Kalk destillirtem

[1]) Berl. Berichte 19. 2093.
[2]) Berl. Berichte 29. 1823.

Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 2,2 g Natrium in 60 g absolutem Methylalkohol unter Umrühren allmählich versetzt, wobei sich unter Erwärmen Bromnatrium abschied. Das Reaktionsgemisch wurde noch 12 Stunden sich selbst überlassen, hierauf vom Bromnatrium abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers schieden sich feine Nadeln ab, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt wurden und den Schmelzpunkt 134° des normalen Trimethylcyanurats zeigten. Der normale Ester löst sich, wie bekannt, leicht in Aether, Benzol und Aceton, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, und wird beim Kochen mit Natronlauge leicht zu Cyanursäure und Methylalkohol verseift. Aber auch durch conc. Salzsäure lässt sich, was noch nicht bekannt gewesen zu sein scheint, dieselbe Verseifung erzielen und sogar quantitativ verfolgen.

0,1255 g des normalen Trimethylcyanurats wurden in einer Platinschaale mit 10 cm^3 conc. Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft. Hierbei wurde eine reichliche Gasentwicklung von Chlormethyl beobachtet. Das Abdampfen mit conc. Salzsäure wurde solange wiederholt, bis nach dem Trocknen der Gewichtsverlust constant blieb. Derselbe betrug 0,0297 g = 23,66 %. Die Abspaltung der drei an Sauerstoff gebundenen Methylgruppen des Trimethylcyanurats verlangt einen Gewichtsverlust von 24,56 %. Der Rückstand liess sich ohne Schwierigkeit als Cyanursäure erkennen.

Trimethylisocyanurat



Trimethylisocyanurat wurde sowohl nach der Vorschrift von *A. W. Hofmann* [1]) und *Ponomarew* [2]) durch Umsetzung von Trisilbercyanurat mit Jodmethyl, als auch nach der Vorschrift von *E. Fischer* [3]) aus Natriumcyanurat und Jodmethyl gewonnen.

Das im ersteren Falle benöthigte Silbersalz wurde durch Fällen einer Lösung von 1 Mol. Cyanursäure in 3 Mol. reiner Natronlauge mit überschüssiger Silbernitratlösung bei 100° als grauweisses Pulver erhalten, welches sich in den üblichen Lösungsmitteln, auch in Pyridin, nicht löst. Um es in möglichst lockerem Zustande zur Alkylirung zu verwenden, wurde es bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet.

Der Analyse zufolge entspricht es der Formel $C_3N_3O_3Ag_3 + 2H_2O$.

0,1167 g Substanz gaben nach dem Lösen in Salpetersäure und Fällen mit verdünnter Salzsäure 0,1032 g AgCl.

Berechnet für $C_3N_3O_3Ag_3 + 2H_2O$ 66,60 % Ag
gefunden 66,56 % Ag

Beim anhaltenden Kochen mit Wasser verwandelt es sich, ohne sich äusserlich zu verändern,

---

[1]) Berliner Berichte 18. 3271.
[2]) Berliner Berichte 19. 2096.
[3]) Berliner Berichte 30. 2616.

unter Verlust von 1 Mol. Wasser in das wasserärmere Salz $C_3N_3O_3Ag_3 + H_2O$.

0,0842 g Substanz gaben 0,0775 g AgCl.

Berechnet für $C_3N_3O_3Ag_3 + H_2O$ = 69,23 % Ag

gefunden 69,28 % Ag.

Beim Trocknen im Thermostaten wurde erst bei 160° ein Gewichtsverlust, zugleich aber auch Braunfärbung und infolge dessen Zersetzung beobachtet; völlig übereinstimmend mit den Angaben *Abeatici's*.[1])

Trisilbercyanurat wurde mit überschüssigem Jodmethyl in einer Bombenröhre ca. 12 Stunden auf 160—170° erhitzt. In dem ätherischen Auszug des Reaktionsgemisches war neben dem Trimethylester auch Cyanursäure enthalten, welche beim Auskochen mit Benzol vollständig zurückblieb. Aus der benzolischen Lösung krystallisirt das Trimethylisocyanurat in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 175°.

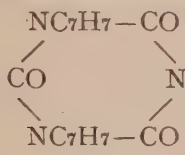
Zur Herstellung des Trimethylisocyanurats aus Trinatriumcyanurat wurde letzteres mit überschüssigem Jodmethyl und etwas Wasser in einer Bombenröhre im Wasserbadschiessofen ca. 12 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt in Wasser gegossen, mit Aether extrahirt, und aus dem ätherischen Rückstand durch Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol wurde der Isoester vom Schmelzpunkt 175° erhalten. Auch hierbei wurde als Nebenprodukt etwas Cyanursäure beobachtet. Trimethylisocyanurat ist bekanntlich in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Benzol, Aether, Alkohol und Aceton.

---

[1]) Dissertation Würzburg 1901.

Wird in eine benzolische Lösung von Trimethylisocyanurat trockenes Salzsäuregas eingeleitet, so fällt ein voluminöses Chlorhydrat aus; doch konnte dasselbe nicht isolirt werden, da es an der Luft sofort Salzsäure abgiebt und Trimethylisocyanurat regenerirt.

Tribenzylisocyanurat



Tribenzylisocyanurat wird sowohl aus Trisilbercyanurat, als auch Silbercyanat durch Umsetzung mit Benzyljodid erhalten, ohne dass sich eine isomere Form hätte nachweisen lassen.

Das zu der letzteren Reaktion nötige Silbercyanat wurde in der beim Silbercyanurat beschriebenen Weise als ein weisses Pulver erhalten, welches sich in keinem der üblichen Lösungsmittel mit Ausnahme des Pyridins löste.

0,3851 g Substanz gaben 0,3664 g AgCl
Berechnet für CNOAg 71,81 % Ag
gefunden 71,62 % Ag.

Benzyljodid wirkt auf das Silbersalz der Cyanursäure und der Cyansäure unter so heftiger Wärmeentwicklung ein, dass auch durch Verdünnen mit Aether die Temperatur nicht so niedrig gehalten werden konnte, wie bei der Reaktion mit Jodmethyl. Der Aetherextrakt des Reaktionsgemisches schied beim Verdunsten den Tribenzylester in weissen

Nadeln aus. Derselbe schmilzt bei 165° und nicht nach den Litteraturangaben schon bei 158°.

Benzylchlorid wirkt auf Silbercyanat und Silbercyanurat selbst bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst träge und langsam ein. Aber alle Versuche führten stets zu demselben Tribenzylester vom Schmelzpunkt 165°.

Wird Tribenzylisocyanurat in absolutem Aether oder in Benzol gelöst und in diese Lösung trockenes Salzsäuregas eingeleitet so scheidet sich momentan ein weisses krystallinisches Chlorhydrat ab, das nach dem Filtriren und Trocknen über Schwefelsäure bei 128° unter Zersetzung schmilzt.

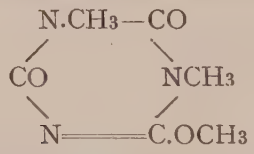
0,1345 g ergaben 0,1169 g AgCl

Berechnet für $(C_3N_3O_3)(C_7H_7)_3(HCl)_3$ 21,53 % Cl

gefunden 21,68 % Cl.

Dieses Chlorhydrat bildet sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei 0° mit einer wässrigen Natriumcarbonatlösung das unveränderte Tribenzylisocyanurat vom Schmelzpunkt 165° zurück.

Drittelnormal-Trimethylcyanurat



9 g Trisilbercyanurat wurden mit 15 g Jodmethyl bei —10° oder in einer Kältemischung unter häufigem Schütteln stehen lassen. Nach ungefähr acht Tagen war die hellgraue Farbe der Mischung in ein reines Gelb übergegangen und kein in Salpetersäure lösliches Silbersalz, also kein Trisilber-

cyanurat mehr vorhanden. Das Reaktionsgemisch wurde nun in einem Extractionsapparat mit Aether vollständig ausgezogen. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand bestand aus einem Gemisch des im unreinen Zustande meist ölig bleibenden Esters mit fester Cyanursäure. Ersterer wurde, wie die isomeren Ester, durch Auskochen mit Benzol von der hierin unlöslichen Säure getrennt und krystallisirt aus dieser benzolischen Lösung in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 118°. Der neue Cyanursäureester ist in Wasser, Benzol, Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich. Die Ausbeute betrug ca. 60—70 % der Theorie.

0,1344 g Substanz gaben 0,2056 g CO_2 u. 0,0651 g H_2O
0,0941 g Substanz lieferten 20,3 cm³ feuchten Stickstoff bei 23° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_3N_3O_3(CH_3)_3$	Gefunden
C 42,10 %	42,38 %
H 5,25 %	5,35 %
N 24,56 %	24,18 %.

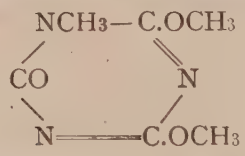
Durch längeres Erhitzen auf etwa 180° lagert sich der drittelnormale Ester in den Isoester um, wobei der Schmelzpunkt von 118° auf etwa 170° steigt.

Durch conc. Salzsäure wird nur das am Sauerstoff gebundene Methyl abgespalten, also Dimethylcyanursäure $(CN.OH)(CO.NCH_3)_2$ gebildet, wodurch zugleich die Constitution des neuen Esters bestimmt ist.

Auch diese Verseifung lässt sich analog der des normalen Trimethylcyanurats quantitativ verfolgen.

0,165 g des Esters wurden in einer Platinschaale auf dem Wasserbade mit conc. Salzsäure bis zum constanten Gewicht abgedampft. Der Gewichtsverlust betrug bei dieser Operation 0,0138 g = 8,97 %. Die Abspaltung von einer Methylgruppe entspricht einem Gewichtsverlust von 8,37 %. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt und durch seinen Schmelzpunkt von 222° mit Dimethylcyanursäure identificirt.

Zweidrittelnormal-Trimethylcyanurat



15 g Silbercyanat wurden mit 20 g Jodmethyl in einem geschlossenen Gefäss in einer Kältemischung bei ca. −5° unter häufigem Umschütteln etwas 8 Tage stehen lassen, nach welcher Zeit die Umwandlung nahezu vollständig vor sich gegangen war. Das Reaktionsgemisch besass einen widerlichen Geruch, der zum Teil an Methylamin, zum Teil an Carbimidoäther erinnerte. Das Ganze wurde in einem Extractionsapparat mit Aether völlig extrahirt. Der aus dem Aether gewonnene Rückstand besass anfangs noch denselben widerlichen Geruch, verlor ihn aber im Exsiccator unter Gewichtsverlust, welcher reichlich 20 % betrug. Hierbei wurde also Carbimidoäther resp. dessen flüchtige Umwandlungsprodukte entfernt und ein langsam partiell erstarrendes Oel als Rückstand erhalten. Die festen Ausscheidungen be-

standen grösstenteils aus $^2/_3$ Normal-Trimethylcyanurat, das infolge seiner Schwerlöslichkeit in Benzol von den öligen Produkten leicht getrennt werden konnte.

Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol und Alkohol schmilzt es constant bei 165°. Es löst sich in Wasser und Alkohol leicht, schwerer in Benzol und Aether und ist im Unterschiede von den übrigen Cyanursäureestern mit Wasserdämpfen merklich flüchtig sowie auch unzersetzt sublimirbar. Die Ausbeute war trotz sorgfältigstem Arbeiten stets sehr schwankend und betrug höchstens 20% der Theorie.

Analyse:

0,1168 g Substanz gaben 0,1796 g CO_2 u. 0,0555 g H_2O
0,0868 g Substanz gaben 18,8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18° und 756 mm Druck.

Berechnet für $C_3N_3O_3(CH_3)_3$	Gefunden
C 42,10%	41,92%
H 5,25%	5,31%
N 24,56%	25,02%

Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung ergab:

1. Lösungsmittel 29,15 g; Substanzmenge 0,0708 g; Depression 0,075°.
2. Lösungsmittel 31,16 g; Substanzmenge 0,0616 g; Depression 0,055°.

Molekulargewicht berechnet für Trimethylcyanurat 171; gefunden 1) 159. 2) 179.

Wegen der Flüchtigkeit des Esters mit Wasserdämpfen konnte die Verseifung durch Abdampfen mit conc. Salzsäure nicht quantitativ bestimmt werden.

Jedoch wurde qualitativ hierbei die Bildung von Monomethylcyanursäure nachgewiesen.

Der Ester wurde in einer Bombenröhre mit conc. Salzsäure 5—6 Stunden auf etwa 100° erhitzt. Das vollständig klare Reaktionsgemisch wurde eingedampft und mit Aether ausgezogen. Es ergab nach dem Verdunsten des letzteren einen weissen krystallinischen Körper, welcher aus Wasser in weissen Blättchen krystallisirte und den Schmelzpunkt 282° zeigte, der also mit dem vom *E. Fischer* [1]) für die Monomethylcyanursäure angegebenen von 284° nahezu übereinstimmt. Die Säure wurde auch durch ihr charakteristisches rothviolettes Kupfersalz, das beim Kochen mit Wasser eine blaugrüne Farbe annimmt, als solche erkannt.

II. Tricyantricarbonsäureester

$(CN)_3(COOC_2H_5)_3$

(Sogen. Paracyankohlensäureester.)

Der sogenannte Paracyankohlensäureester wurde nach *Weddige* [2]) hergestellt: Oxalester wurde durch Ammoniak in Oxaminsäureester übergeführt, letzterer durch Destillation mit Phosphorpentoxyd in Cyankohlensäureester vom Siedepunkt 115—116° verwandelt, und dieser durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas zu Paracyankohlensäureester polymerisirt.

Dieser Ester ist entsprechend den Angaben *Weddiges* fast unlöslich in Alkohol, Benzol, Aether

[1]) Berl. Berichte 50. 2615.

[2]) Journ. f. pract. Chemie X. 193.

sowie in kaltem und heissem Wasser und schwerlöslich in heissem Alkohol. Dagegen wurde in dem Chloroform ein relativ gutes Lösungsmittel gefunden, mit Hilfe dessen auch eine Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung ausgeführt werden konnte. Dieselbe ergab:

1. Lösungsmittel Chloroform 37,87 (K = 35,9); Substanzmenge 0,245, Siedepunktserhöhung 0,800°.
2. Lösungsmittel 38,25, Substanzmenge 0,142, Siedepunktserhöhung 0,470°.

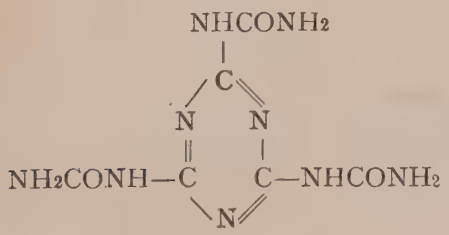
Molekulargewicht ber. für $(CN)_3(COOC_2H_5)_3$ = 297. Molekulargewicht gef. 1. 291 2. 285.

Der Ester ist also ein Tricyankohlensäureester oder Cyanurtricarbonsäureester $(CN)_3(COOC_2H_5)_3$.

An der bereits von *Weddige* angegebenen Unbeständigkeit der durch Verseifen erhaltenen Tricyankohlensäure scheiterten alle Versuche Tricyanwasserstoff zu erhalten. Die Säure zerfiel trotz vielfach abgeänderter Versuche stets vollkommen, indem ihr Stickstoff als Ammoniak und daneben Kohlensäure und Oxalsäure auftraten.

III. Tricyanharnstoff

(Cyanursäure-Ureid)



Als Tricyanharnstoff, also als das Ureid der Cyanursäure wurde von *F. Hofmann*, wie oben schon erwähnt, der von *Liebig* und *Wöhler* bei der Darstellung von Cyanursäure aus Harnstoff als Nebenprodukt beobachtete, irrtümlich für Cyamelid gehaltene Körper erkannt. Der Tricyanharnstoff bildet eine weisse amorphe Masse, welche selbst in heissem Wasser nur spurenweise, aber leicht in Alkalien unter Salzbildung löslich ist. Auch von conc. Schwefelsäure wird er bei gewöhnlicher Temperatur leicht und ohne Zersetzung aufgenommen, beim Erhitzen dieser Lösung aber unter Entwicklung von Kohlendioxyd zersetzt. Diese Zersetzungstemperatur liegt in einer fast absolut 100%igen Schwefelsäure bei 220°; (*F. Hofmann* gab 230° an).

Es folgen die Versuche, welche die Constitution dieser Verbindung als Ureid der Cyanursäure unzweifelhaft darthun.

1. Aus Cyanurbromid und Harnstoff.

5 g Cyanurbromid wurden mit 6 g Harnstoff in einem Oelbade drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt, welches nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht, in Natronlauge gelöst und aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder gefällt wurde, erwies sich als Tricyanharnstoff, gebildet nach der Gleichung

$$(CN)_3Br_3 + 3NH_2CONH_2 = (CN)_3(NHCONH_2)_3 + 3HBr.$$

Die Stickstoffbestimmung ergab aus 0,0721 g 31,8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23° und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_6H_9O_3N_9$ 49,41 g N
gefunden 49,71 g N.

2. Aus Cyanursäure und Harnstoff.

Diese beiden Stoffe wirken bei 150° noch nicht auf einander ein, wie denn auch aus Harnstoff allein bei 150° noch kein Tricyanharnstoff entsteht, sondern erst bei 180—190°.

Nachdem 5 g Cyanursäure mit 6 g Harnstoff in einem Oelbade drei Stunden lang auf 180—190° erhitzt worden waren, liess sich in dem Reaktionsgemisch leicht und in reichlicher Menge Tricyanharnstoff in der üblichen Weise abscheiden.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus 0,0649 g Substanz 28,5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 760 mm Druck und 24°.

Berechnet 49,41 g N
gefunden 49,63 g N.

3. Aus Bromcyan und Harnstoff.

5 g Bromcyan wurden mit 6 g Harnstoff in einer Einschmelzröhre drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgekocht, wobei ein erheblicher Rückstand von fast reinem Tricyanharnstoff hinterblieb. Derselbe wurde in Natronlauge gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt. Nach dem Trocknen ergab eine Stickstoffbestimmung aus 0,0638 g Substanz 27,8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21° und 760 mm Druck.

Berechnet 49,41 g N
gefunden 49,65 g N.

IV. Isomere Mercurisalze der Cyanursäure.

Normales Mercuricyanurat $(CN)_3(Ohg)_3(+ 2H_2O)$.

Man bereitet zunächst reines Trinatriumcyanurat durch Lösen von Cyanursäure in überschüssiger,

carbonatfreier Natronlauge und Fällen der heissen Lösung mit Alkohol; das Salz entspricht dann der Formel $C_3N_3O_3Na_3 + 2H_2O$, verliert sein Wasser bei etwa 120° und lässt sich wegen seiner weitgehenden Hydrolyse mit Phenolphthalein und Salzsäure, wie ein Gemisch von 2 Mol. Natron und 1 Mol. neutral reagirendem Mononatriumsalz titriren.

Analyse:

0,1238 g verloren im Thermostaten bei ca. 120° 0,0106 g.

0,2831 g verbrauchten 14,2 cm³ 1/10 norm. HCl.

$C_3N_3O_3Na_3 + 2H_2O$ ber. H_2O 8,45 % 2Na 20,15 %

gef. H_2O 8,56 % 2Na 20,06 %.

Das Quecksilbersalz entsteht aus der Lösung des Trinatriumsalzes, oder auch einfacher aus einer Lösung von 1 Mol. Cyanursäure in 3 Mol. Natron durch Fällen mit überschüssigem Quecksilberacetat oder mit Quecksilberchlorid, aber nur bei 0°, als weisser voluminöser Niederschlag; das Salz wird von keinem Lösungsmittel, auch nicht von Eisessig, Pyridin oder Nitrilen aufgenommen, reagirt mit Jodalkylen und Acetyl- oder Benzoylchlorid ohne Erwärmen gar nicht, beim Erhitzen nur äusserst langsam, wird aber durch Jodkalium und Cyankalium sofort in cyanursaures Kalium und Mercuri-Jodid resp. -Cyanid gespalten, durch Schwefelwasserstoff in freie Cyanursäure zerlegt und auch leicht von Salz- und Salpetersäure gelöst.

Als Sauerstoffsalz wird es durch Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort gelb gefärbt und schliesslich total in zurückbleibendes Quecksilberoxyd und in Lösung gehendes Cyanurat gespalten.

Das auf verschiedene Weise bei 0^0 hergestellte Salz erwies sich auch durch die Analyse als identisch: es enthält stets 2 Mol. Krystallwasser. Der Stickstoff wurde volumetrisch bestimmt und daher meist etwas zu hoch gefunden.

1. Salz aus Natriumcyanurat und Quecksilberacetat.

0,1044 g gaben 0,0787 g HgS

0,1945 g gaben 16,2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23^0 und 758 mm Druck.

Berechnet für $C_3N_3O_3hg_3 + 2H_2O$		gefunden
Hg	64,93 %	64,99 %
N	9,09 %	9,43 %.

2. Salz aus Natriumcyanurat und Quecksilberchlorid.

0,4671 g gaben 0,3512 g HgS

0,2018 g gaben 16,7 cm^3 feuchten Stickstoff bei 22^0 und 758 mm Druck.

Berechnet für $C_3N_3O_3hg_3 + 2H_2O$		gefunden
Hg	64,93 %	64,81 %
N	9,09 %	9,41 %.

3. Salz aus 1 Mol. Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge und Quecksilberacetat.

0,4203 g gaben 0,3150 g HgS

0,2361 g gaben 19,2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 23^0 und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_3N_3O_3hg_3 + 2H_2O$		gefunden
Hg	64,93 %	64,63 %
N	9,09 %	9,23 %.

4. Salz aus 1 Mol. Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge und Quecksilberchlorid.

0,5834 g gaben 0,4369 g HgS

0,3454 g gaben 28,1 cm³ feuchten Stickstoff bei 21° und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_3N_3O_3hg_3 + 2H_2O$	gefunden
Hg 64,93 %	64,56 %
N 9,09 %	9,34 %.

Das Salz wird bei 130° wasserfrei.

0,4036 g verloren beim Erhitzen 0,0389 g.

Berechnet für $2H_2O$	7,79 %
gefunden	7,88 %.

Die Zerlegung durch Natron in Natriumcyanurat und Quecksilberoxyd wurde wegen ihrer Wichtigkeit für die Constitutionsbestimmung genauer untersucht. Da hierbei das noch unzersetzte Salz von dem ausgeschiedenen Quecksilberoxyd umhüllt und dadurch der weiteren Zersetzung entzogen wurde, musste das partiell erzeugte Quecksilberoxyd in Essigsäure, die das Mercuricyanurat nicht angreift, gelöst, der Rückstand wieder mit Natron, dann wieder mit Essigsäure digerirt, und dieses Verfahren mehrmals wiederholt werden. Schliesslich blieb alsdann noch ein geringer Rückstand von 1 – 2 % der Gesammtmenge, der sich nicht mehr veränderte und zum Teil aus Verunreinigungen, zum Teil auch aus Spuren des isomeren Stickstoffsalzes bestand.

Endlich wurde auch in einer Probe des bei 0° hergestellten, durch Essigsäure von etwa mit gefallenem Quecksilberoxyd befreiten Salzes einerseits das gesammte Quecksilber direkt (durch Fällung in salzsaurer Lösung als Sulfid), andererseits das durch Alkalien als Oxyd abscheidbare Metall durch successive Behandlung mit Natron und Essigsäure bestimmt.

Die Uebereinstimmung war befriedigend, das Salz also fast reines Sauerstoffsalz.

0,3120 g gaben durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung 0,2342 g HgS

0,2134 g gaben durch Fällung des erst als Oxyd abgeschiedenen Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff 0,1564 g HgS.

Berechnet für $(CN)_3(Ohg)_3 + 2H_2O$ Hg 64,93 %
gefunden durch direkte Bestimmung „ 64,72 %
„ als Oxyd abscheidbar „ 63,81 %.

Das Salz liess sich weder durch Kochen unter Wasser noch durch Erhitzen isomerisiren. Wenigstens wurden alle Proben nach dem Erhitzen bis zu beginnender Zersetzung von Alkalien noch gelb, also in Quecksilberoxyd übergeführt. Die sonstigen Eigenschaften des Salzes sind schon oben angegeben; sie sind wenig charakteristisch.

Mercuri-Isocyanurat $(CO)_3(Nhg)_3(+ 2H_2O)$
(Tricarbimidquecksilber).

Dieses Salz fällt, wie oben schon bemerkt, aus dem Trinatriumsalz bei 100° wasserhaltig nieder und ist alsdann nicht ohne Zersetzung zu entwässern, wird aber aus der wässrigen Lösung der freien Cyanursäure bei beliebiger Temperatur stets wasserfrei erhalten.

A. Wasserhaltiges Salz $(CONhg)_3 + 2H_2O$.

1. Salz aus Natriumcyanurat und Quecksilberacetat bei 100°.

0,3883 g Substanz gaben 0,2935 g HgS

0,2005 g gaben 16,5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° und 758 mm Druck.

Berechnet für $C_3O_3N_3hg_3 + 2H_2O$	gefunden
Hg 64,93 %	65,16 %
N 9,09 %	9,45 %.

2. Salz aus Natriumcyanurat und Quecksilberchlorid bei 100°.

0,4583 g gaben 0,3437 g HgS
0,2134 g gaben 17,8 cm³ feuchten Stickstoff bei 23° und 758 mm Druck.

Berechnet für $C_3N_3O_3hg_3 + 2H_2O$	gefunden
Hg 64,93 %	64,61 %
N 9,09 %	9,44 %.

3. Salz aus 1 Mol. Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge und Quecksilberacetat bei 100°.

0,3872 g gaben 0,2905 g HgS
0,2144 g gaben 17,5 cm³ feuchten Stickstoff bei 22° und 748 mm Druck.

Berechnet für $C_3O_3N_3hg_3 + 2H_2O$	gefunden
Hg 64,93 %	64,68 %
N 9,09 %	9,27 %.

4. Salz aus 1 Mol. Cyanursäure + 3 Mol. Natronlauge und Quecksilberchlorid bei 100°.

0,3674 g gaben 0,2756 g HgS
0,1768 g gaben 14,8 cm³ feuchten Stickstoff bei 24° und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_3N_3O_3hg_3 + 2H_2O$	gefunden
Hg 64,93 %	64,76 %
N 9,09 %	9,46 %.

B. Wasserfreies Salz $(CONhg)_3$.

1. Salz aus Cyanursäure und Quecksilberacetat bei 0°.

0,3862 g Substanz gaben 0,3166 g HgS
0,1528 g gaben 13,6 cm³ feuchten Stickstoff bei 23° und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_3O_3N_3hg_3$		gefunden
Hg	70,42 %	70,67 %
N	9,87 %	10,10 %.

2. Salz aus Cyanursäure und Quecksilberacetat bei 100°.

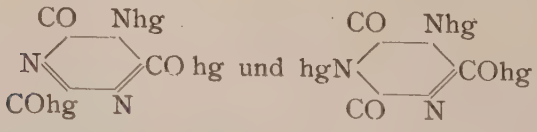
0,2367 g gaben 0,1942 g HgS
0,1834 g gaben 16,3 cm³ feuchten Stickstoff bei 23° und 760 mm Druck.

Berechnet für $C_3O_3N_3hg_3$		gefunden
Hg	70,42 %	70,73 %
N	9,87 %	10,19 %.

Im Verhalten des wasserfreien und des wasserhaltigen Stickstoffsalzes gegen Lösungsmittel und die meisten Reagentien ist kein augenfälliger Unterschied gegenüber dem Sauerstoffsalz zu constatiren; beide Salze stellen ebenfalls amorphe, unlösliche Pulver dar; sie werden nicht durch Essigsäure, wohl aber durch Salz- und Salpetersäure zersetzt und regeneriren mit Schwefelwasserstoff Cyanursäure. Nur scheint die Bildung von rothem Quecksilberjodid durch Jodkalium beim Stickstoffsalz etwas langsamer als beim Sauerstoffsalz aufzutreten. Einzig charakterisch ist die völlige Indifferenz des Stickstoffsalzes gegen Alkalien: es behält sogar beim Kochen mit Lauge seine rein weisse Farbe, giebt also gar kein Quecksilberoxyd.

Entsprechend dem Umstande, dass aus Trinatriumcyanurat und Mercurisalzen bei 0° nur das Sauerstoffsalz, in siedender Lösung aber nur das Stick-

stoffsalz gefällt wird, entstehen bei dazwischen liegenden Temperaturen Mischungen beider structurisomerer Salze, in denen natürlich das Stickstoffsalz mit zunehmender Temperatur auch zunimmt. So z. B. wurde ein (noch vor der Kenntniss des Temperatureinflusses auf die Constitution) bei gewöhnlicher Temperatur gefälltes wasserhaltiges Salz von der empirischen Formel $(CNOhg)_3 + 2H_2O$ durch Natron zwar sofort intensiv gelb, ergab aber doch auf die beim reinen Sauerstoffsalz beschriebene Weise nur 57,7 % als Oxyd abscheidbares Quecksilber; der hinterbliebene Rückstand enthielt nach dem Lösen in Salzsäure 6,2 % als Oxyd nicht abscheidbares Quecksilber; das Salz war also ein Gemisch von rund 90 % Sauerstoffsalz und rund 10 % Stickstoffsalz. Ganz ähnlich ergab ein bei 130° entwässertes Salz von der Formel $(CNOhg)_3$ (Ber. 70,3, gef. 70,3 Gesammtquecksilber) nur 64,6 % als Oxyd abscheidbares und 4,4 % nicht durch Natron zersetzliches Quecksilber; es bestand also aus rund 94 % Sauerstoffsalz und rund 6 % Stickstoffsalz. Ob diese wegen ihres Verhalten zu Natron als Mischungen der beiden structurisomeren Salze angesehenen Fällungen vielmehr analog den gemischten Cyanursäureestern aus gemischten Mercuricyanuraten bestehen, entsprechend den Formeln:



muss dahin gestellt bleiben.

Cyamelid.

Das Cyamelid wurde nach der von *F. Hofmann* beschriebenen Methode aus Kaliumcyanat und krystallisirter Oxalsäure hergestellt. Bei der völligen Unlöslichkeit des Cyamelids in allen indifferenten Lösungsmitteln liess sich eine Quecksilberverbindung nur dadurch erhalten, dass frisch gefälltes Quecksilberoxyd mit frisch hergestelltem überschüssigem Cyamelid in wässriger Suspension solange geschüttelt wurde, bis die gelbe Farbe des Quecksilberoxyds verschwunden war. Dieses Quecksilbersalz von dem unveränderten Cyamelid zu trennen, gelang nicht, da sich auch die Quecksilberverbindung in keinem der üblichen Lösungsmittel löst. Dass aber ein Quecksilbersalz des Cyamelids und kein Quecksilbersalz der Cyanursäure vorlag, wurde dadurch bewiesen, dass dasselbe beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff zwar reichlich Quecksilbersulfid, aber keine wasserlösliche Cyanursäure bildete, welche doch aus sämtlichen Mercuricyanuraten erhalten wurde. Es war hierbei überhaupt kein wasserlösliches Produkt, also nur ursprüngliches Cyamelid entstanden.

Eine eigentümliche Verschiedenheit wurde bei gewissen Cyamelid-Präparaten in ihrem Verhalten gegenüber siedendem Wasser beobachtet. Nach *F. Hofmann* verwandelt sich Cyamelid beim anhaltenden Kochen mit Wasser teils in Cyanursäure, teils in Ammoniak und Kohlendioxyd. Dies gilt indess merkwürdiger Weise nur für ältere Präparate, während frisch hergestelltes Cyamelid durch Kochen mit Wasser nicht merklich angegriffen wurde, sondern

in dem erwähnten Sinne erst im Einschmelzrohr bei 120° zersetzt wurde.

Schliesslich wurde noch eine Molekulargewichtsbestimmung des Cyamelids in conc. Schwefelsäure nach der Methode von *E. Moufang*[1]) ausgeführt. Auch hierbei zeigte sich sonderbarer Weise eine Verschiedenheit je nach dem Alter des Präparates.

Frisch hergestelltes Cyamelid ergab ein der Formel $(CNOH)_3$ entsprechendes Molekulargewicht; ein einige Wochen altes Präparat ergab ein Molekulargewicht von der einfachen Formel (CNOH), wie dies auch schon von *E. Monfang* für seine, wohl auch längere Zeit aufbewahrten Präparate gefunden wurde.

I. Molekulargewichtsbestimmung des frisch hergestellten Cyamelids. Menge der 100,07 %igen Schwefelsäure 100,5 g. Angewandte Substanzmenge 0,0305 g. Depression 0,081°.
Molekulargewicht $(CNOH)_3$ = 129
Molekulargewicht gefunden = 123,3.

II. Molekulargewichtsbestimmung eines einige Wochen alten Präparates. Menge der 100,07 %igen Schwefelsäure 100,5 g. Angewandte Substanzmenge 0,0297 g. Depression 0,215°.
Molekulargewicht CNOH = 43
Molekulargewicht gefunden = 45,4.

Für eine Erklärung dieser sonderbaren Erscheinungen reichen die bisherigen Beobachtungen noch nicht aus.

---

[1]) Dissertation Würzburg 1901.

Lebenslauf.

Ich, Hugo Bauer, wurde als Sohn des Postrates C. Bauer und seiner Ehefrau Laura geb. Bass am 16. Oktober 1874 zu Stuttgart geboren. Meine wissenschaftliche Vorbildung erhielt ich auf dem Eberhard-Ludwigs-Gymnasium zu Stuttgart, das ich im Februar 1892 mit der Berechtigung zum einjährig-Freiwilligen Dienst verliess. Ich wandte mich nun der Apothekerlaufbahn zu und bezog nach Beendigung meiner Conditionszeit im Oktober 1898 die kgl. Technische Hochschule zu Stuttgart, an welcher ich nach drei Semestern die pharmazeutische Approbationsprüfung mit der Note I bestand. Ich studirte darauf noch ein weiteres Semester in Stuttgart, bestand daselbst im Juli 1900 das Verbandsexamen und begab mich im Oktober 1900 an die kgl. Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg. Daselbst arbeitete ich unter Leitung von Professor Dr. A. Hantzsch im chemischen Laboratorium bis März 1902.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Stuttgart: Dr. Fünfstück, Dr. Haussermann, Dr. Hill, Dr. Kauffmann, Dr. Koch, Dr. Klunzinger, Dr. Philip, Dr. Schmidt.

In Würzburg: Dr. Beckenkamp, Dr. Hantzsch, Dr. Ley, Dr. Prym, Dr. Tafel, Dr. Wien.

Allen diesen meinen hochverehrten Herrn Lehrern spreche ich hiermit meinen verbindlichsten Dank aus.